

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-146494
(P2001-146494A)

(43)公開日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース*(参考)

C 0 4 B 41/88

C 0 4 B 41/88

U

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-322358

(22)出願日 平成11年11月12日(1999. 11. 12)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 村川 由佳

東京都小平市小川東町3-2-7-106

(72)発明者 牛田 和宏

東京都小平市小川東町3-5-5-562

(72)発明者 遠藤 茂樹

埼玉県所沢市下安松1045-2-203

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54)【発明の名称】 炭化ケイ素焼結体の製造方法

(57)【要約】

【課題】高純度、且つ高強度な炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供すること。

【解決手段】炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散してスラリー状の炭化ケイ素混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を成型型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程と、該気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程と、該気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程とを有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散してスラリー状の炭化ケイ素混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程と、該気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程と、該気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程とを有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項2】 前記炭化ケイ素粉末が、ケイ素化合物と、加熱により炭素を発生する有機化合物とを溶媒中で溶解し、乾燥し、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程を有する製造方法により得られたものであること特徴とする請求項1に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項3】 前記グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程、及び気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程において、該グリーン体を、1450～1700℃で加熱して溶融した金属シリコン中に浸漬することを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項4】 前記グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程、及び気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程において、該金属シリコンが、総不純物含有量が1ppb未満の高純度金属シリコンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項5】 前記気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程において、該グリーン体を、1450～1700℃で加熱することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項6】 前記気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した

後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程において、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で加熱することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化ケイ素焼結体の製造方法に関し、詳しくは高純度、且つ高強度な炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、炭化ケイ素は1000℃を超える高温下においても良好な強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性等を有することから高温領域で使用される材料として注目されており、近年、半導体の製造治具として石英の代替材料として使用されている。

【0003】このように炭化ケイ素は、非常に良好な強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性等を有するが、近年、より高性能な炭化ケイ素が求められており、特に半導体関連部品用として炭化けい素焼結体を用いる場合には、高い純度、強度が求められ、さらなる向上が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術に鑑みてなされたものであり、即ち、高純度、且つ高強度な炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究した結果、本発明に至った。即ち、本発明は、

【0006】＜1＞炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散してスラリー状の炭化ケイ素混合粉体を製造する工程と、該スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程と、該気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程と、該気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程とを有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【0007】＜2＞前記炭化ケイ素粉末が、ケイ素化合物と、加熱により炭素を発生する有機化合物とを溶媒中で溶解し、乾燥し、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程を有する製造方法により得られたものであること特徴とする前記＜1＞に記載の炭化ケイ素焼結体

の製造方法である。

【0008】＜3＞前記グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程、及び気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程において、該グリーン体を、1450～1700℃で加熱して熔融した金属シリコン中に浸漬することを特徴とする前記＜1＞又は＜2＞に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【0009】＜4＞前記グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程、及び気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程において、該金属シリコンが、総不純物含有量が1ppb未満の高純度金属シリコンであることを特徴とする前記＜1＞～＜3＞のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【0010】＜5＞前記気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程において、該グリーン体を、1450～1700℃で加熱することを特徴とする前記＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【0011】＜6＞前記気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程において、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で加熱することを特徴とする前記＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【0012】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、グリーン体中の気孔に、一旦、金属シリコンを充填し、この充填した金属シリコンを除去して、再び金属シリコンを充填することにより、高純度、且つ高強度な炭化ケイ素焼結体を製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散してスラリー状の炭化ケイ素混合粉体を製造する工程（以下、炭化ケイ素混合粉体製造工程という。）と、該スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程（以下、グリーン体製造工程という。）と、該グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程（以下、シリコン充填工程という。）と、該気孔に金

属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程（以下、シリコン除去工程という。）と、該気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、熔融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程（以下、シリコン再充填工程という。）とを有する。

【0014】（炭化ケイ素混合粉体製造工程）前記炭化ケイ素混合粉体製造工程は、炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して、スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を製造する工程であるが、溶媒中に溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

【0015】前記炭化ケイ素混合粉体製造工程において、前記溶媒としては、水でもよいが、例えば好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。また、この炭素源からなる有機物質、炭素粉末、及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

【0016】前記炭化ケイ素混合粉体製造工程においては、炭化ケイ素粉末と共に、有機バインダーを添加してもよい。この有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する場合、その効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコール、ウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としては、シリコーン消泡剤等が挙げられる。

【0017】前記炭化ケイ素混合粉体製造工程において、攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサ、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、10～30時間、特に、16～24時間にわたって行うことが好ましい。

【0018】以下に炭化ケイ素粉末について詳しく説明する。

—炭化ケイ素粉末—

前記炭化ケイ素粉末は、 α 型、 β 型、非晶質或いはこれらの混合物等のいずれでもよい。また、高純度のグリーン体、或いは炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

【0019】前記炭化ケイ素粉末のグレードとしては、特に制限はなく、例えば一般に市販されている β 型炭化ケイ素粉末を用いることができる。

【0020】前記炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度化の

観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、0.01~10 μ m程度、さらに好ましくは、0.05~5 μ mである。粒径が、0.01 μ m未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが、困難となり易く、10 μ mを超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため、好ましくない。

【0021】—炭化ケイ素粉末の製造方法—

前記炭化ケイ素粉末は、ケイ素化合物と、加熱により炭素を発生する有機化合物と、必要に応じて重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥し、得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程（以下、「炭化ケイ素粉末製造工程」ということがある）を有する製造方法により製造することが好ましい。

【0022】前記ケイ素化合物（以下、「ケイ素源」ということがある）としては、加熱によりケイ素を発生する化合物であれば特に制限はなく、液状のケイ素化合物及び固体状のケイ素化合物のいずれであってもよいが、高純度化、及び均一分散させる観点から、少なくとも1種が液状のケイ素化合物であるのが好ましい。

【0023】前記液状のケイ素化合物としては、（モノー、ジー、トリー、テトラー）アルコキシシラン、及び、テトラアルコキシシランの重合体等が好適に挙げられる。

【0024】前記（モノー、ジー、トリー、テトラー）アルコキシシランとしては、テトラアルコキシシランが好適に挙げられる。テトラアルコキシシランとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が好適に挙げられ、取り扱い性に優れる点から、テトラエトキシシランが特に好ましい。

【0025】前記テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2~15程度の低分子量重合体（オリゴマー）（例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の低分子量重合体（オリゴマー））や、液状の高重合度ケイ酸ポリマー等が好適に挙げられる。

【0026】前記固体状のケイ素化合物としては、酸化ケイ素等が好適に挙げられる。ここで、本発明における酸化ケイ素とは、SiO₂のほか、シリカゾル（コロイド状超微粉体シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシ基を含む）、や二酸化ケイ素（シリカゲル、微粉体シリカ、石英粉体）等を含む。

【0027】前記ケイ素化合物のうち、均質性や取り扱い性に優れる点から、テトラエトキシシランの低分子量重合体（オリゴマー）、及び、該テトラエトキシシランの低分子量重合体（オリゴマー）と微粉体シリカとの混合物等が特に好ましい。また、これらのケイ素化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】前記ケイ素化合物における不純物元素の総含有量としては、20ppm以下が好ましく、5ppm以下がより好ましい。但し、加熱・焼結の際における純化の許容範囲内であれば必ずしも前記数値範囲内の数値に限定されるものではない。

【0029】前記加熱により炭素を発生する有機化合物（以下、「炭素源」ということがある）としては、特に制限はなく、液状の及び固体状のいずれの有機化合物を用いてもよいが、高純度化、及び均一分散させる観点から、少なくとも1種が液状の有機化合物であるのが好ましい。

【0030】前記加熱により炭素を発生する有機化合物としては、残炭率が高く、触媒の存在及び／又は加熱によって、重合・架橋する有機化合物が好ましい。このような有機化合物としては、例えば、フェノール樹脂、フuran樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマー等や、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状有機化合物が好適に挙げられる。これらの中でも、フェノール樹脂が好ましく、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。これらの有機化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】前記加熱により炭素を発生する有機化合物における不純物元素の総含有量としては、目的により適宜制御選択することができるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得るためには、5ppm以下のものが好ましい。

【0032】前記炭化ケイ素粉末製造工程においては、さらに重合又は架橋触媒を加えて、ケイ素源と炭素源とを溶媒中に溶解し、乾燥して粉末を得るために、ケイ素源と炭素源との混合物を硬化して炭化ケイ素粉末とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法の他、電子線や放射線による方法等が挙げられる。

【0033】前記重合又は架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフuran樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用いる。これらの混合触媒を溶媒に、溶解又は分散させて混合させる。溶媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトン等が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

【0034】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比という）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発

生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.5以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択してもよい。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。

【0035】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、焼成は、ケイ素源と炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末を、アルゴン等の非酸化性雰囲気中1350℃～2000℃で加熱して炭化ケイ素を生成させることにより行うことが好ましい。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには1600℃～1900℃での焼成が特に好ましい。

【0036】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、前述の焼成前に、ハンドリング性向上、揮発性ガス及び水分の除去を目的として、前記ケイ素源と前記炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末を、加熱炭化させてもよい。加熱炭化は、窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中800℃～1000℃にて30分～120分間、該粉末を加熱することにより行われることが好ましい。

【0037】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、前述の焼成時に、より高純度の炭化ケイ素粉末を得る目的として、1900～2100℃にて5～20分間加熱処理を施してもよく、この加熱処理により不純物をさらに除去することができる。

【0038】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、10～30時間、特に、16～24時間にわたって行うことが好ましい。

【0039】前記炭化ケイ素粉末製造工程において、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得たい場合は、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含

み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することもできる。

【0040】以上の様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により、所望の炭化ケイ素粉末が得られる。

【0041】（グリーン体製造工程）前記グリーン体製造工程は、前記スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を成形型に流し込み、乾燥して、グリーン体を製造する工程である。なお、グリーン体とは、多くの気孔が内在する炭化ケイ素の成形体を示す。

【0042】前記グリーン体製造工程は、前記スラリー状の炭化ケイ素混合粉体を石膏或いは樹脂の成形型に鑄込み、放置、脱型した後、50～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を製造する工程であることが好ましい。また、必要に応じて、得られたグリーン体を、微量の水分、解膠剤、結合剤等を除去する、或いはグリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触を十分に促進させ接触強度を得る目的で、1200℃～2400℃程度の範囲で焼成を行ってもよい（これにより得られたグリーン体を「仮焼グリーン体」ということがある。）。

【0043】（シリコン充填工程）前記シリコン充填工程は、グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンを吸入によりグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程である。

【0044】前記シリコン充填工程においては、グリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、金属シリコンの融点以上、好ましくは1450～1700℃迄加熱して溶融した金属シリコン中に浸漬する。このようにグリーン体を溶融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になった金属シリコンが、吸入、例えば毛細管現象によりグリーン体中の気孔に浸透し、グリーン体中の気孔が金属シリコンによって充填される。

【0045】前記シリコン充填工程において、グリーン体を溶融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されなく、大きさ等により適宜決定する。

【0046】前記シリコン充填工程において、前記金属シリコンは、1450～1700℃迄、好ましくは、1550～1650℃迄加熱して溶融させるが、この溶融温度が1450℃未満であると、金属シリコンの粘性が上昇するため、吸入によりグリーン体に浸透し難くなる場合があり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう場合がある。

【0047】前記シリコン充填工程において、前記金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、2～5mmの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。また、前記金属シリコンは、総不純物含

有量が1ppb未満の高純度金属シリコンであることが好ましい。

【0048】前記シリコン充填工程において、グリーン体は、気孔中に金属シリコンを充填した後、一旦、室温まで冷却させることが好ましい。

【0049】(シリコン除去工程)前記シリコン除去工程は、気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、該金属シリコンを気孔から除去する工程である。この気孔に金属シリコンを充填したグリーン体を、加熱することにより、該金属シリコンが溶融或いは蒸発して、気孔から除去される。

【0050】前記シリコン除去工程においては、グリーン体を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液中に浸漬した後、加熱して、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、金属シリコンの融点以上、好ましくは1450～1700℃迄で加熱することにより、グリーン体中の金属シリコンを除去することが好ましい。

【0051】前記シリコン除去工程において、アルカリ水溶液としては、水酸化アルカリ水溶液等が挙げられる。また、酸水溶液としては、フッ化水素酸水溶液、硝酸水溶液、硫酸水溶液、塩酸水溶液、過酸化水素水、オゾン水及びこれらの混合酸水溶液等が挙げられる。前記混合酸水溶液としては、フッ硝酸水溶液、フッ硝酸と硫酸との混合酸水溶液、フッ酸と塩酸との混合酸水溶液等が挙げられる。

【0052】前記シリコン除去工程において、グリーン体は、1450～1700℃迄、好ましくは、1550～1650℃迄加熱して、グリーン体中の金属シリコンを除去するが、この溶融温度が1450℃未満であると、金属シリコンの粘性が上昇するため、グリーン体から除去し難くなる場合があり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう場合がある。

【0053】(シリコン再充填工程)シリコン再充填工程は、気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、溶融した金属シリコン中に浸漬し、金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填する工程であり、前記シリコン充填工程と同様に行うことが好ましい。

【0054】(その他)本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法により得られる炭化ケイ素焼結体は、導電性を付与する目的で、窒素を含有させてもよい。窒素を導入する方法としては、前記炭化ケイ素粉末製造工程、又は前記炭化ケイ素混合粉体製造工程において、少なくとも1種以上の窒素含有化合物(以下、「窒素源」ということがある)を添加することにより導入できる。

【0055】前記窒素源としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物(具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等)、有機ア

ミン(具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類)の各種アミン類が挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成したフェノール樹脂であり、その合成工程に由来する窒素を樹脂1gに対して2.0mmol以上含有するフェノール樹脂も、窒素源として好適に用いることができる。これら窒素源は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。

10 【0056】前記窒素源を、前記炭化ケイ素粉末製造工程において導入する場合、ケイ素源、炭素源と同時に、窒素源を添加することが好ましい。また、この窒素源の添加量としては、ケイ素源1gあたり窒素が1mmol以上含有することが好ましいので、ケイ素源1gに対して80μg～1000μgが好ましい。

【0057】前記窒素源を、前記炭化ケイ素混合粉体製造工程において導入する場合、炭化ケイ素粉末とを溶媒中に溶解、分散する際に、窒素源を同時に溶媒中に添加し、溶解、分散する方法が好ましい。また、この窒素源の添加量としては、炭化ケイ素粉末1gあたり窒素が0.7mmol以上含有することが好ましいので、炭化ケイ素粉末1gに対して200μg～2000μgが好ましく、1500μg～2000μgがさらに好ましい。

【0058】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【0059】以上のようにして製造された炭化ケイ素焼結体は、通常、所定の形状に加工し、研磨、洗浄等の処理が行われる。この加工方法としては、前記炭化ケイ素焼結体が良好な導電性を有することから、放電加工等が好適に用いられる。

【0060】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、グリーン体中の気孔に、一旦、金属シリコンを充填し、この充填した金属シリコンを除去して、再び金属シリコンを充填することにより、炭化ケイ素焼結体を高純度化することができ、例えば、不純物元素の総含有量が、好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、より好ましくは1.5ppm以下である炭化ケイ素焼結体を製造することも可能である。これはグリーン体中に不純物が、充填した金属シリコン中に移行し、これを除去することにより、不純物を共に除去されるため高純度化することができると考えられる。

40 【0061】前記不純物元素の総含有量は、化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくるが、本発明においては、溶液ICP-MS法によって測定した値を用いる。

【0062】前記不純物元素とは、1989年IUPACの無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14を除く元素をいう。

【0063】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法は、グリーン体中の気孔に、一旦、金属シリコンを充填し、この充填した金属シリコンを除去して、再び金属シリコンを充填することにより、炭化ケイ素焼結体を高強度化することができ、例えば、曲げ強度が、好ましくは、350～380MPaの炭化ケイ素焼結体を製造すること

も可能である。
【0064】本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法により製造される炭化ケイ素焼結体のその他の好適な物性について検討すると、例えば、ヤング率は $3.5 \times 10^4 \sim 4.5 \times 10^4$ 、ビッカース硬度は204MPa (2000 kgf/mm^2)以上、ポアソン比は0.14～0.21、熱膨張係数は $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-6} (\text{℃}^{-1})$ 、熱伝導率は $150 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、比熱は $0.68 \sim 0.76 \text{ J/g} \cdot \text{℃}$ ($0.15 \sim 0.18 \text{ cal/g} \cdot \text{℃}$)、耐熱衝撃性は ΔT が500～700℃

である。

【0065】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

【0066】(比較例1)炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末(特開平9-48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化珪素：1.5重量%のシリカを含有)850gを、解膠剤としてポリアクリル酸アン

モニウム9gを溶解した水500gに入れ16時間ボールミルにて分散混合した後、粉体粘着剤として水溶性ポリウレタン(三洋化成製「ユーコート」)30gと、シリコン消泡剤(信越化学(株)製「KM72A」)1gを添加し、さらに10分間ボールミルで分散混合し、粘度 $0.09 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (0.9ボイズ)のスラリー状の混合粉体を製造した。

【0067】このスラリー状の混合粉体を長さ70mm、径10mmの石膏モールドに鑄込み、6時間放置した後、脱型し、12時間乾燥(50℃)させて、グリーン

体を製造した。
【0068】得られたグリーン体を、内径60mm、高さ80mmのカーボンるつぽ内で、アルゴン雰囲気下で1550℃まで昇温して熔融させた2～5mmの塊の高純度金属シリコン(株式会社オクヤマ製：総不純物量1ppb以下)に浸漬し、30分保持することにより、熔融した金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填し、比較例1の炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0069】(実施例1)比較例1の炭化ケイ素焼結体(気孔に金属シリコンを充填したグリーン体)を、アルカリ水溶液或いは酸水溶液に浸漬した後、アルゴン雰囲気下で1550℃まで昇温して、該気孔中の金属シリコンを除去した。

【0070】得られた気孔から金属シリコンを除去したグリーン体を、内径60mm、高さ80mmのカーボンるつぽ内で、アルゴン雰囲気下で1550℃まで昇温して熔融させた2～5mmの塊の高純度金属シリコン(株式会社オクヤマ製：総不純物量1ppb以下)に浸漬し、30分保持することにより、熔融した金属シリコンをグリーン体中の気孔に浸透させて充填し、実施例1の炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0071】<評価>得られた実施例1及び比較例1の炭化ケイ素焼結体について、それぞれ下記評価、3点曲げ試験、純度の測定を行った。結果を表1に示す。

【0072】(3点曲げ試験)炭化ケイ素焼結体の3点曲げ試験は、JIS R1601に従って行った。

【0073】(純度の測定)炭化ケイ素焼結体の純度の測定は、ICP-質量分析装置を用いて、各不純物元素の含有量を測定することにより行った。

【0074】

【表1】

		実施例1	比較例1
3点曲げ試験(MPa)		373	361
純度(ppm)			
(各不純物元素)	B	<DL	0.40
	Na	<DL	0.06
	K	<DL	0.03
	Al	<DL	0.10
	Cr	0.00	0.00
	Fe	0.06	0.06
	Ni	0.02	0.04
	Cu	0.05	0.05
	W	0.01	0.01
	Ca	0.08	0.42

【0075】表1より、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造方法を行うと、炭化ケイ素焼結体の純度、強度が向上することがわかる。

【0076】

【発明の効果】以上により、本発明によれば、高純度、且つ高強度な炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供することができる。

PAT-NO: JP02001146494A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001146494 A
TITLE: PRODUCTION PROCESS OF
SINTERED SILICON CARBIDE
PUBN-DATE: May 29, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MURAKAWA, YUKA	N/A
USHIDA, KAZUHIRO	N/A
ENDO, SHIGEKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BRIDGESTONE CORP	N/A

APPL-NO: JP11322358
APPL-DATE: November 12, 1999

INT-CL (IPC) : C04B041/88

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the production of a sintered silicon carbide having high purity and high strength.

SOLUTION: The objective process for the production of a sintered silicon carbide comprises

a step of dissolving or disperse silicon carbide powder in a solvent to produce a slurry of mixed silicon carbide powder, a step of casting the slurry in a mold and drying the molded product to obtain a green material, a step of immersing the green material in molten metallic silicon in vacuum or in an inert gas atmosphere to impregnate the metallic silicon into the void of the green material, a step of immersing the green material containing metallic silicon filled in the void in an alkaline aqueous solution or an acidic aqueous solution and heating the material to remove the metallic silicon from the void and a step of immersing the green material obtained by removing the metallic silicon from the void in molten metallic silicon in vacuum or in an inert gas atmosphere to impregnate the metallic silicon in the pore of the green material.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO